

REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP2001098242
Publication date: 2001-04-10
Inventor: MIYAKE TAKESHI
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- **international:** C08G59/68; C09J129/14; C09J163/00; C08G59/00;
C09J129/00; C09J163/00; (IPC1-7): C08G59/68;
C09J163/00; C09J129/14
- **european:**
Application number: JP19990274519 19990928
Priority number(s): JP19990274519 19990928

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001098242

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reactive hot-melt adhesive composition which is excellent in workability on lamination and exhibits excellent resistances to heat and wet heat after curing.

SOLUTION: This composition is tack-free at room temperature and contains a cationically polymerizable compound having, on average, at least one cationically polymerizable group represented by the formula per molecule, a polymeric film-forming agent comprising polyvinyl butyral, and a cationic photopolymerization initiator comprising an aromatic sulfonium salt having phosphorus hexafluoride as a counter anion. In the formula, (m) and (n) are each 0, 1 or 2; and R1 to R4 are each independently H, methyl, ethyl, isopropyl, isoamyl or phenyl.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-98242

(P2001-98242A)

(43)公開日 平成13年4月10日 (2001.4.10)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 9 J 163/00
129/14
// C 0 8 G 59/68

識別記号

F I
C 0 9 J 163/00
129/14
C 0 8 G 59/68

テ-マコト(参考)
4 J 0 3 6
4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 4 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平11-274519

(22)出願日

平成11年9月28日 (1999.9.28)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 三宅 武司

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化
学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J036 AD08 DB02 FB01 GA22 HA02
JA06
4J040 DD071 DD072 EC061 EC062
EED22 HB10 HB11 HB34
HD18 JB01 JB08 KA13 LA07
LA08

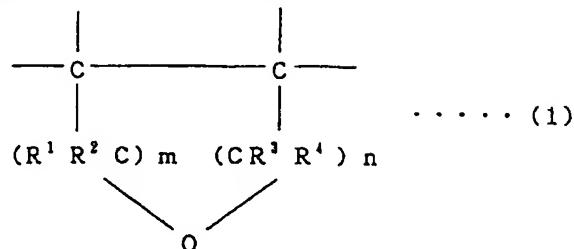
(54)【発明の名称】 反応性ホットメルト接着剤組成物

(57)【要約】

【課題】 貼り合わせに際しての作業性に優れ、硬化後
の硬化物の耐熱性及び耐湿熱性に優れた反応性ホットメ
ルト接着剤組成物を得る。

【解決手段】 一分子あたり、下記の式(1)の構造を
有するカチオン重合反応性基を平均1以上有するカチオ*

*ン重合性化合物と、ポリビニルブチラールからなる高分
子皮膜形成剤と、6フッ化リンを対アニオンとして有す
る芳香族スルホニウム塩からなる光カチオン重合開始剤
とを含み、室温において非粘着性である、反応性ホット
メルト接着剤組成物。

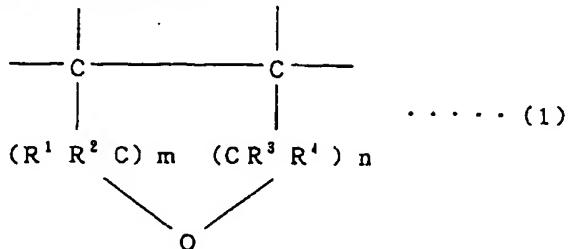


(なお、式(1)中、m、nは、0、1または2を示
し、R¹、R²、R³及びR⁴は、メチル基、エチル
基、イソプロピル基、イソアミル基、フェニル基または

水素原子を示し、これらは同一であってもよく、異なっ
ていてもよい。)

〔特許請求の範囲〕

〔請求項1〕 1分子あたり、下記の式(1)の構造を有するカチオン重合性反応基を平均で1以上有するカチオン重合性化合物と、
ポリビニルブチラールからなる高分子皮膜形成剤と、



(なお、式(1)中、m、nは、0、1または2を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソアミル基、フェニル基または水素原子を示し、これらは同一であってもよく、異なっていてもよい。)

〔請求項2〕 前記カチオン重合性化合物が、エポキシ化合物である、請求項1に記載の反応性ホットメルト接着剤組成物。

〔請求項3〕 前記カチオン重合性化合物が、ビスフェノールA骨格と、エチレンオキシドもしくはブロビレンオキシドとを共重合してなるエポキシ樹脂である、請求項1または2に記載の反応性ホットメルト接着剤組成物。

〔請求項4〕 ヒドロキシル基含有化合物をさらに含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の反応性ホットメルト接着剤組成物。

〔発明の詳細な説明〕

〔0001〕

〔発明の属する技術分野〕 本発明は、加熱溶融塗工により適用され、光の照射により硬化が進行する光硬化型の反応性ホットメルト接着剤組成物に関し、より詳細には、室温において非もしくは微粘着性であり、比較的低温で貼り合わせることができ、硬化後において耐熱性及び耐湿熱性に優れた反応性ホットメルト接着剤組成物に関する。

〔0002〕

〔従来の技術〕 製本、包装、繊維加工、家具木工、弱電、輸送などの各種分野において、紙、繊維、木材、ガラス、プラスチックあるいは金属などの各種材料を接着するために、ホットメルト接着剤が幅広く用いられている。ホットメルト接着剤は、使用に際し、アブリケーター内で通常70～200°C程度の温度にて加熱溶融される。そして、溶融されたホットメルト接着剤は、溶融状態で被着体に塗工する、もしくはホットメルト接着剤を被着体、離型フィルム等に塗布し巻き取る、あるいは押出塗布加工機で押し出すことにより、フィルム状に加工し、別の被着体あるいは被着体同士の間に挟んで加熱ブ

* 6フッ化リンを対アニオンとして有する芳香族スルホニウム塩からなる光カチオン重合開始剤とを含み、室温において非粘着性であることを特徴とする、反応性ホットメルト接着剤組成物。

〔化1〕

レスすることにより貼り合わせる。該ホットメルト接着剤が冷却固化することにより被着体同士が接着される。

〔0003〕 ホットメルト接着剤では、被着体を貼り合わせてから接着強度を発現するまでの時間が、通常1分以内であり、非常に短い。従って、接着作業を非常に短時間で行うことができる。

〔0004〕 しかしながら、上記ホットメルト接着剤が室温で粘着性を有する場合には、被着体との間にエアを巻き込むことになる。従って、後の工程において加熱された場合に、巻き込まれた空気が膨張し、ふくれと称されている現象が生じたり、被着体が薄い場合には、上記ふくれにより外観性状が大きく損なわれることがあった。

〔0005〕 また、特開平6-306304号公報には、エポキシ／ポリエステル系ホットメルト組成物が開示されている。このホットメルト組成物では、常温非粘着性であるが、ポリエステルを用いているため、高温かつ高湿度下の雰囲気に置かれると、加水分解が起こり、接着力が著しく低下する。

〔0006〕 また、特開平4-185633号公報には、ホットメルト接着剤ではないが、常温で液状の接着剤として、ポリビニルアセタールーエポキシ系接着剤が開示されている。従って、この接着剤は、常温で塗り置きした後、被着体に重ねることができなかった。また、硬化物が硬くてもろいため、耐衝撃性が悪いという欠点があった。

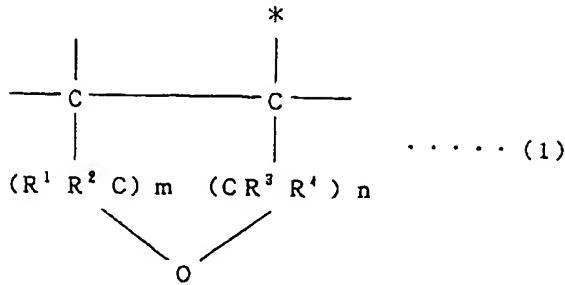
〔0007〕

〔発明が解決しようとする課題〕 本発明の目的は、作業性が良好であり、良好な接着性を有し、硬化後の硬化物の耐湿熱性及び耐衝撃性に優れた反応性ホットメルト接着剤を提供することにある。

〔0008〕

〔課題を解決するための手段〕 本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物は、1分子あたり、下記の式(1)の構造を有するカチオン重合性反応基を平均で1以上有するカチオン重合性化合物と、ポリビニルブチラールからなる高分子皮膜形成剤と、6フッ化リンを対ア

ニオンとして有する芳香族スルホニウム塩からなる光カチオン重合開始剤とを含み、室温において非粘着性であることを特徴とする。



〔0010〕(なお、式(1)中、m、nは、0、1または2を示し、R¹、R²、R³及びR⁴は、メチル基、エチル基、イソプロピル基、イソアミル基、フェニル基または水素原子を示し、これらは同一であってもよく、異なっていてもよい。)上記カチオン重合性化合物としては、好ましくはエポキシ化合物が用いられる。

〔0011〕また、上記カチオン重合性化合物として、より好ましくは、ビスフェノールA骨格と、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドとを共重合してなるエポキシ樹脂が用いられる。

〔0012〕本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物では、ヒドロキシル基含有化合物がさらに含まれていてもよい。以下、本発明の詳細を説明する。

〔0013〕(カチオン重合性化合物)本発明で用いられるカチオン重合性化合物は、上述した式(1)の構造のカチオン重合反応性基を平均1以上有する有機化合物であれば、特に限定されず、モノマー、オリゴマーまたはポリマーのいずれであってもよい。また、炭素、水素、酸素、窒素、イオウ、リンなどの有機化合物構成原子を含んでいてもよく、カチオン重合反応性基は分子骨格の末端に存在していてもよく、側鎖に存在していてもよく、分子骨格内に存在していてもよく、その構造や分子量についても特に限定されるものではない。

〔0014〕上記カチオン重合性化合物は、それ自身がホットメルト型樹脂であってもよい。また、カチオン重合性化合物は、常温で液状であってもよく、この場合には、液状カチオン重合性化合物と固体の熱可塑性樹脂とを混合することにより、固体の樹脂として提供することができる。

〔0015〕上記カチオン重合性化合物としては、より具体的には、例えば、(エポキシ化合物、オキセタン化合物あるいはオキソラン化合物などの)環状エーテル化合物、環状エステル化合物、ビニルエーテル化合物などを挙げることができ、中でも、カチオン重合性に優れているので、エポキシ化合物が好適に用いられる。本発明では、上記カチオン重合性化合物は2種以上併用してもよい。

〔0016〕また、1分子あたりの「平均」のカチオン重合反応性基の数は、カチオン重合性化合物中のカチオ

ン重合反応性基の数を存在するカチオン重合性化合物の総数によって除算することにより求められる値である。

〔0017〕上記カチオン重合性化合物としては、好ましくは、ビスフェノールA骨格と、エチレンオキシドもしくはプロピレンオキシドとを共重合してなるエポキシ樹脂が用いられる。このようなエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテル、ビスフェノールAビス(トリエチレングリコールグリシジルエーテル)エーテルなどを挙げることができ、これらのエポキシ樹脂を用いることにより、カチオン重合性をより高めることができる。

〔0018〕(ポリビニルブチラール)本発明で用いられるポリビニルブチラールは、高分子皮膜形成剤として用いられている。ポリビニルブチラールは、ポリビニルアルコールに酸触媒のもとでブチルアルデヒドを反応させることにより得られる。

〔0019〕ポリビニルブチラールを得るために用いられる上記ポリビニルアルコールの重合度は、好ましくは200~3500、鹼化度75~99.8モル%のものが用いられる。重合度が200未満のポリビニルアルコールや変性ポリビニルアルコールの合成は難しく、3500を超えると、水溶液の粘度が高くなり過ぎ、均一なアセタール化反応がし難いことがある。

〔0020〕また、鹼化度が75モル%未満では、水に対するポリビニルアルコールの溶解性が十分でないことがあり、99.8モル%を超える鹼化度は実現し難い。ポリビニルアルコールは変性ポリビニルアルコールであってもよく、その場合、変性度は特に限定されないが、好ましくは、親水性基团を有するモノマーユニットの含有割合が10モル%以下とされる。

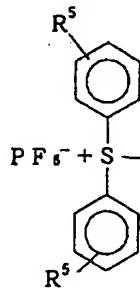
〔0021〕10モル%を超えて変性される必要は少なく、また、このような大きく変性された変性ポリビニルアルコールの合成自体が困難である。上記ポリビニルブチラールは、ビニルブチラールと、酢酸ビニルと、ビニルアルコールとの共重合体と考えることができる。ポリビニルブチラールの数平均分子量は、好ましくは100~200000、より好ましくは200~60000の範囲とされる。ホットメルト接着剤組成物として用いる

ことを考慮すると、数平均分子量が大き過ぎると他の配合成分との溶融混合が難しくなることがある、小さ過ぎると、高分子皮膜形成能が低下することがある。

〔0022〕また、本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物では、上記光カチオン重合開始剤として、好ましくは、6フッ化リンを対アニオンとして有する芳香族スルホニウム塩が用いられる。

〔0023〕上記のように6フッ化リンを対アニオンとして有する芳香族スルホニウム塩からなるカチオン重合開始剤は、例えば、米国特許第4,256,828号に開示されている。

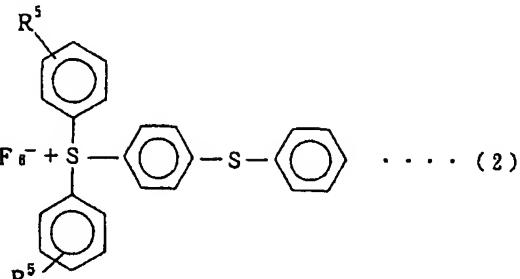
〔0024〕好ましくは、上記6フッ化リンを対アニオンとして有する芳香族スルホニウム塩化合物として、式(2)または(3)で示される構造を有する芳香族スルホニウム塩化合物が用いられる。このような化合物としては、ユニオン・カーバイド社製、商品名：サイラキュ*



* アーUVI-6990、旭電化工業社製、商品名：オブトマーSP-150、SP151などが市販されている。

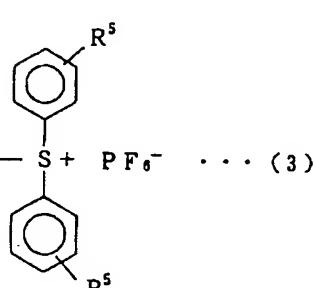
〔0025〕

〔化3〕



〔0026〕

〔化4〕



〔0027〕上記カチオン重合開始剤は、紫外領域以外の光ではカチオンを生成しないが、芳香族アミンや着色芳香族多環式炭化水素などの公知の増感剤を併用することにより、近赤外領域や可視光領域の光でもカチオンを生成する。

〔0028〕カチオン重合開始剤の有効な配合量は、活性エネルギー線の種類や強度、カチオン重合性化合物及び必要に応じて含有される熱可塑性樹脂の種類や配合量、カチオン重合開始剤の種類等によって異なり、特に限定されるものではないが、一般的には、カチオン重合性化合物100重量部に対し、カチオン重合開始剤0.01～10重量部であることが好ましく、0.1～10重量部であることがより好ましい。

〔0029〕カチオン重合開始剤の配合量が0.01重量部未満であると、反応性ホットメルト接着剤組成物に活性エネルギー線を照射しても硬化が十分に進行しないことがある、逆にカチオン重合開始剤の添加量が10重量部を超えると、活性エネルギー線を照射された反応性ホットメルト接着剤組成物の硬化が速くなり過ぎて、可使時間が短くなり過ぎ、被着体同士を貼り合わせるのが困難となることがある。

〔0030〕(ヒドロキシル基含有化合物) 本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物には、必要に応じて、ヒドロキシル基含有化合物を含有させてもよい。使用し得るヒドロキシル化合物は、液体であってもよく、

固体であってもよい。もっとも、少なくとも1個、好ましくは2個のヒドロキシル基を有するヒドロキシル化合物が用いられる。ヒドロキシル基は、化合物の末端に存在してもよく、ポリマーもしくはコポリマーの側鎖に存在していてもよい。

〔0031〕上記ヒドロキシル化合物としては、例えば、アルキレングリコール、ポリヒドロキシアルカン、ポリオキシアルキレンポリオールなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、ヒドロキシル化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

〔0032〕好ましくは、上記ヒドロキシル基含有化合物として、分子中に芳香族環とエステル結合とを有し、1級のヒドロキシル基を有するヒドロキシル基含有化合物が用いられる。このようなヒドロキシル基含有化合物の例としては、例えば、オルトフタル酸エステルジエチレンジオール、プロピレングリコールなどを挙げることができる。

〔0033〕ヒドロキシル基含有化合物を添加することにより、被着体への密着力を高めたり、活性エネルギー線照射後貼り合わせまでの接着可能時間を調整することができる。

〔0034〕また、上記ヒドロキシル基含有化合物を含有させる場合、その配合割合については、特に限定されないが、カチオン重合性化合物100重量部に対し、1

～50重量部の割合とすることが望ましい。1重量部未満の場合には、上記効果が得られないことがあり、50重量部を超えると硬化物の耐熱性が低下することがある。

〔0035〕(添加し得る他の成分)本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物には、さらに、必要に応じて、熱可塑性樹脂を添加してもよい。上記熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、従来よりホットメルト接着剤において汎用されている粘着付樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ゴム系樹脂、アクリル系共重合樹脂などを用いることができる。これらの熱可塑性樹脂は、1種のみを添加してもよく、2種以上添加してもよい。

〔0036〕さらに、本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物には、必要に応じて、密着向上剤(シランカップリング剤、チタンカップリング剤など)、増感剤、脱水剤、老化防止剤、安定剤、可塑剤、ワックス、充填剤、難燃剤、発泡剤、帯電防止剤、防カビ剤、粘度調整剤などの成分を添加してもよい。もっとも、添加し得る成分はこれらに限定されるわけではない。また、これらの添加成分は2種以上併用されてもよい。さらに、これらの成分は、先に述べた成分に予め添加されていてもよい。

〔0037〕本発明による反応性ホットメルト接着剤組成物の製造方法は、特に限定されるものではなく、配合すべき各成分の所定量を均一に混練し得る限り、如何なる方法を採用しても良いが、各成分が溶融し得る適度な加熱条件下で製造する必要がある。また、製造に際しての各成分の混練は無溶媒で行っても良く、例えば芳香族炭化水素、酢酸エチル、ケトン等のような不活性溶媒中で行っても良いが、不活性溶媒中で行った場合には、混練後に減圧及び／または加熱により不活性溶媒を除去する必要がある。具体的には、ダブルヘリカルリボン浴もしくはゲート浴、バドル、バタフライミキサー、ブランタリミキサー、三本ロール、ニーダーラーダー型混練機、エクストルーダー型混練押出機等の1種もしくは2種以上を用いて各成分の混練を行い得るが、各成分を混練する装置については、これらに限定されるものではない。

〔0038〕また、各成分の混合分散に際しては、大気圧下あるいは必要ならば大気圧以上もしくは大気圧以下で行なうことが好ましい。さらに、各成分の仕込み順序は、特に限定されるものではないが、溶融時間を短縮したり、得られる反応性ホットメルト接着剤組成物の劣化を防止するために、溶融し難い成分や溶融時の熱や機械的剪断力により劣化を受け難いものから順に仕込むことが望ましい。特に、カチオン重合開始剤は熱により分解もしくは劣化し易いので、最後に仕込むことが望ましい。

〔0039〕尚、上記製造においては、硬化開始に有効な活性エネルギー線を遮断した状態で行なうことが必要で

ある。本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物は上記のようにして得られるが、常温において非粘着性である。非粘着性とは、粘着性を示さないことを意味し、具体的には、触圧あるいは手圧で、接着剤が手及び被着体等の接着剤以外の他のものと合着しないことを意味し、本明細書における非粘着性に相当するものとする。本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物は常温において非粘着性であるため、取り扱いが容易である。

〔0040〕本発明による反応性ホットメルト接着剤組成物の貯蔵方法は、硬化開始に有効な活性エネルギー線を遮断し得る限り、特に限定されるものではないが、好ましい貯蔵容器としては、ペール缶、ブリキ缶、ドラム缶、カートリッジ、離型箱、離型トレー、段ボール容器、紙袋、プラスチック製の袋(例えばアルミ箔をサンディッシュした複合フィルム)等のような硬化開始に有効な活性エネルギー線に対して不透明な各種容器が挙げられ、好適に用いられるが、これらの容器に限定されるものではなく、また、これらの容器の材質についても、活性エネルギー線を遮断し得る限り、特に限定されるものではない。

〔0041〕さらに、本発明による反応性ホットメルト接着剤組成物は、貯蔵されることなく、製造直後に直ちに使用されても勿論良い。上述した本発明の反応性ホットメルト接着剤組成物を用いて接着を行うには、該ホットメルト接着剤組成物を加熱溶融し、溶融状態で被着体の一方または両方に塗工し、被着体同士の貼り合わせ前もしくは貼り合わせ後に、塗工された反応性ホットメルト接着剤組成物に活性エネルギー線を照射し、被着体同士を圧着する、もしくはホットメルト接着剤を被着体、離型フィルム等に塗布し巻き取る、あるいは押出塗布加工機で押し出すことによりフィルム状に加工し、活性エネルギー線を照射し、別の被着体あるいは被着体同士の間に挟んで加熱プレスする、あるいは別の被着体あるいは被着体同士の間に挟んだ後、活性エネルギー線を照射し、いずれの場合も貼り合わせ後に活性エネルギー線を照射する場合は、被着体のどちらか一方がカチオン重合開始剤を励起させるのに十分な量と波長の活性エネルギー線を透過させる必要がある。

〔0042〕上記反応性ホットメルト接着剤組成物を加熱溶融して塗工する方法としては、特に限定されるわけではないが、例えば、通常のホットメルトアブリケーターやホットメルトコーティング等を用いて、加熱溶融状態にある反応性ホットメルト接着剤組成物を被着体の一方もしくは両方に塗布する方法、加熱溶融状態にある反応性ホットメルト接着剤組成物中に被着体の一方もしくは両方を浸漬する方法、ホットメルトエアーガンなどを用いて、加熱溶融状態にあるホットメルト接着剤組成物を被着体の一方もしくは両方に噴霧する方法、押出機などを用いて、加熱溶融状態にある反応性ホットメルト接着剤組成物を被着体の一方もしくは両方の表面に押出塗工す

る方法等が挙げられ、いずれの方法も好適に採用される。

【0043】さらに、反応性ホットメルト接着剤組成物は、ペールアンローダーやカートリッジディスペンサー等を用いてホットメルトアブリケーター等の塗布装置へ供給しても良いし、スティック、ペレット、スラッグ、ブロック、ピロー、ビレット等の各種形状でホットメルトアブリケーター等の塗布装置へ供給しても良い。

【0044】さらにまた、加熱溶融については、反応性ホットメルト接着剤組成物全体を加熱溶融しても良いし、加熱体の近傍のみで部分的に加熱溶融しても良い。上記反応性ホットメルト接着剤組成物の塗工厚みは、所望の接着強度が得られる厚みであれば良く、被着体の種類や塗工方法等によって適宜設定されれば良いが、照射した活性エネルギー線が接着剤層の内部まで十分に到達し得る厚みであることが好ましい。

【0045】上記いずれの溶融塗工方法を用いる場合でも、反応性ホットメルト接着剤組成物を被着体に塗工した後、被着体同士を貼り合わせる迄の塗り置き時間を十分に長く設定したい時には、硬化開始に有効な活性エネルギー線を遮断した状態で溶融塗工を行い、貼り合わせ直前に活性エネルギー線の照射を行なうことが望ましい。また、活性エネルギー線の照射は、塗工された反応性ホットメルト接着剤組成物が溶融状態にある時に行なっても良いし、塗工された反応性ホットメルト接着剤組成物が冷却固化した後に行なっても良い。

【0046】反応性ホットメルト接着剤組成物を硬化させるための活性エネルギー線としては、前記カチオン重合開始剤からカチオンを生成し得るものであれば良く、特に限定されるものではない。活性エネルギー線の種類は、カチオン重合開始剤の種類に応じて適宜選択されば良いが、好ましくは紫外線が用いられ、特に、200~400nmの波長の光を含む活性エネルギー線を用いることが望ましい。

【0047】上記活性エネルギー線の照射方法としては、反応性ホットメルト接着剤組成物に対し直接照射しても勿論良いし、透明もしくは半透明の被着体または保護フィルムを通して反応性ホットメルト接着剤組成物に対し間接的に照射しても良い。

【0048】また、活性エネルギー線の照射源としては、特に限定されるものではないが、炭素アーク、水銀蒸気アーク、蛍光ランプ、アルゴングローランプ、ハロゲンランプ、白熱ランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、フラッシュUVランプ、ディープUVランプ、キセノンランプ、タングステンフィラメントランプ、太陽光等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0049】上記活性エネルギー線の照射量は、反応性ホットメルト接着剤組成物を構成する各成分の種類や量、塗工厚み、活性エネルギー線の照射源等によっても

異なるため、一義的には定め得ないが、カチオン重合開始剤からカチオンを生成するのに有効な波長の照射量を0.001~10J/cm²の範囲とすることが望ましい。もっとも、本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物は、低照射エネルギーで硬化するため、200μ程度の厚みであれば1000mJ以上であれば十分である。

【0050】被着体同士の貼り合わせと圧着は、活性エネルギー線を照射された反応性ホットメルト接着剤組成物が溶融状態にある時に行なっても良いし、活性エネルギー線を照射された反応性ホットメルト接着剤組成物が冷却固化した後に行なっても良い。この時、反応性ホットメルト接着剤組成物は粘着性を有する状態であっても良いし、非粘着性の状態であっても良い。

【0051】被着体同士の貼り合わせ方法及び圧着方法としては、例えば、一方の被着体に反応性ホットメルト接着剤組成物を塗工した後、他方の被着体を貼り合わせ、適宜の圧力及び温度で必要な時間加圧する方法や、両方の被着体に反応性ホットメルト接着剤組成物を塗工した後、適宜の圧力及び温度で必要な時間加圧する方法等が挙げられるが、これらの方法に限定されるものではない。上記方法において、熱プレスや熱ラミネーター等を用いても良いし、貼り合わせ及び圧着時に、十分に加熱を行い、反応性ホットメルト接着剤組成物の硬化を完了させても良い。

【0052】本発明による反応性ホットメルト接着剤組成物は、常温常圧下において上記活性エネルギー線を照射することにより十分硬化し得るが、さらに硬化時間を短縮したい場合には、適度な温度に加熱しても良い。この場合、加熱方法としては、反応性ホットメルト接着剤組成物を構成する各成分の種類や量、被着体の種類や形状、加熱条件等によっても異なるため一義的には定め得ないが、例えば、温風を吹き付ける方法、加熱したオーブン中に置く方法、ヒーターにて加熱する方法等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上の方法が好適に採用されるが、これらの方法に限定されるものではない。尚、硬化時間を短縮する場合の加熱温度については、反応性ホットメルト接着剤組成物自体が軟化する温度よりも低い温度とすることが望ましい。さもなくとも、反応性ホットメルト接着剤組成物の軟化により接着部分のズレ等が生じる恐れがある。

【0053】本発明による反応性ホットメルト接着剤組成物が適用される被着体は、特に限定されるものではないが、例えば、鉄、アルミニウム、銅、鉛、錫、亜鉛、ニッケル、マグネシウム、チタン、金、銀、白金等の金属もしくは合金またはこれらの塗装体、各種プラスチックまたはプラスチック混合物、ガラス、コンクリート、石、モルタル、セラミック、陶磁器等の無機材料、木材や紙等のセルロース系材料、皮革等の広範な材料からなる各種被着体が挙げられ、好適に適用することができ

る。また、上記各種被着体は、同一材料の被着体が接着されても良いし、異種材料の被着体が接着されても良い。

〔0054〕上記被着体の形状は、板、塊、棒、シート、フィルム、紐、繊維、ハニカム、管、粒子等のいずれの形状であっても良く、また、同一形状の被着体が接着されても良いし、異なる形状の被着体が接着されても良い。

〔0055〕本発明による反応性ホットメルト接着剤組成物は、通常広く一般に使用されている反応性ホットメルト接着剤としてだけでなく、構造用接着剤や弹性接着剤としても、また、感圧接着剤、シーリング剤、コーティング剤等としても、好適に使用することが出来る。このような反応性ホットメルト接着剤組成物の具体的用途としては、例えば、ドアパネル、間仕切り、雨戸、家具、黒板、白板、事務機器のハウジング用パネル等のサンドイッチパネルの芯材と表面材との接着；家具、パーティション、自動車内装材としてのドアパネルや天井材等の芯材と表面材との接着；自動車、建材、電気製品等に緩衝材、遮音材、断熱材等として使用されるポリオレフィン樹脂発泡体と各種基材との接着；ランプ用レンズの接着；スポンジ研磨材、研磨布紙、タワシ、発泡マットレス、建具、包装材料、座席シート、電気カーベット、テーブル、デスク、システムキッチン、テレビ、スピーカー等の製作；合板、化粧板等の貼り合わせ；テープボンディングやフレキシブルボンディング等への適用；光学式オーディオ・ビデオディスクや光磁気ディスク等の貼り合わせ、ICカードの基板と表面化粧板の貼り合わせ；自動車のサイドモール、ボディーパネルシラー、ドア、インパネ周辺部、ヘッドライト、テールランプ、窓周辺部等の接着やシーリング等の広範な用途が挙げられるが、勿論これらの用途に限定されるものではない。

〔0056〕また、本発明による反応性ホットメルト接着剤組成物は、固形状のホットメルト接着剤組成物としてのみならず、サポート型またはノンサポート型のフィルム状もしくは室温で非粘着性のテープ状接着剤組成物として用いることもできる。

〔0057〕（作用）本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物は、上記特定の組成を有し、加熱により溶融し、軟化するため、通常のホットメルト接着剤と同様にして被着体に適用することができる。また、活性エネルギー線の照射により、カチオン重合性化合物中のカチオン重合反応性基が反応するため、比較的低温で被着体に塗布したり、フィルム化することができる。また、貼り合わせ後には、上記ポリビニルブチラールが配合されているので、貼り合わせと硬化後の双方において優れた耐熱性及び耐湿熱性を示す。

〔0058〕さらに、常温では非粘着性であるため、作業性に優れている。

〔0059〕

〔実施例〕以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることにより、本発明をより詳細に説明する。なお、以下において、「部」は、特に断わらない限り、「重量部」を意味する。

〔0060〕以下に挙げる実施例及び比較例では、下記の諸原料を用いて反応性ホットメルト接着剤組成物を製造した。

カチオン重合性化合物1…東亜合成社製のオキセタン、
10商品名：「XDO」。

〔0061〕カチオン重合性化合物2…油化シェルエボキシ社製、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、商品名：「エビコート1001」。

ポリビニルブチラール樹脂…積水化学工業社製、数平均分子量18000のポリビニルブチラール、商品名：「エスレックBX-1L」。

〔0062〕ポリエステル樹脂…東洋紡社製、数平均分子量25000のポリエステル、商品名：「バイロン200」。

20カチオン重合開始剤1…ユニオン・カーバイド社製、6フッ化リンを対アニオンとして有する芳香族スルホニウム塩、商品名：「サイラキュアUVI-6990」。

〔0063〕カチオン重合開始剤2…旭電化工業社製、6フッ化アンチモンを対アニオンとして有する芳香族スルホニウム塩、商品名：「オプトマーSP-170」。ヒドロキシル基含有化合物…大日本インキ工業社製、数平均分子量約350のオルトフタル酸エステルジエチレンジオール、商品名：「スピノドールRD3150P」。

〔0064〕（実施例1）

（反応性ホットメルト接着剤組成物の製造）上記カチオン重合性化合物1を40部と、ポリビニルブチラール樹脂を50部と、ヒドロキシル基含有化合物を10部と、カチオン重合開始剤1を1部とを、加熱オイルを循環させ得るジャケットを備えたプラネタリーミキサーに投入し、アルミ箔で覆った後、160°Cにて30 rpmで60分混合し、反応性ホットメルト接着剤組成物を得た。

〔0065〕（実施例2及び比較例1～3）下記の表1に示すように、組成を変更したことを除いては、実施例

401と同様にしてホットメルト接着剤組成物を得た。

〔0066〕（評価）実施例1～4及び比較例1、2で得られた各接着剤組成物について、①接着強度、②耐熱接着強度及び③湿熱後接着強度を以下の要領で評価した。

〔0067〕①接着強度…150°Cの温度に設定されたロールコーティングを用いて、接着剤組成物を25×125×1.6mmのSPCCダル鋼板に、200μmの厚さとなるように塗布した。次に、塗布された接着剤組成物にORK製作所社製、高圧水銀灯「ジェットライトJL

502300」を用い、365mmの波長が照度25mW/

13

cm^2 となるように紫外線を60秒間照射した。しかる後、 $25 \times 125\text{ mm}$ の9号綿帆布を、所定の可使時間(10秒または1分)経過後に、接着剤組成物に重ね合わせ、 120°C 、2分間及び 0.5 kg/cm^2 の圧力を加熱プレスし、剥離試験片を得た。この剥離試験片を、 23°C 、相対湿度67%の環境のもとで7日間養生した後に、JIS K6854に準じ、 25°C において浮動ローラー法剥離試験を行い、剥離に至った最大強度を接着強度とした。

[0068] の耐熱接着強度…①接着強度の評価の場合と同様にして、剥離試験片を作成した。この剥離試験片を、 23°C 及び相対湿度60%の環境のもとに7日間養生した後に、JIS K6854に準じて、 80°C において浮動ローラー法剥離試験を行い、剥離に至った最大強度を接着強度とした。

10 [0070] 結果を下記の表1に示す。

[0071]

[表1]

	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
配合組成 (重量部)	カチオン重合性化合物1	40		40	
	カチオン重合性化合物2		40		40
	ポリビニルブチラール樹脂	50	50		40
	ポリエステル樹脂			50	50
	ヒドロキシル化合物	10	10	10	10
	カチオン重合開始剤1	1	1	1	1
物性	カチオン重合開始剤2				1
	接着強度 (kgf)	7.8	6.5	7.2	8.0
	耐熱接着強度 (kgf)	7.5	6.4	7.0	7.8
	湿熱後接着強度 (kgf)	7.2	8.2	0.5	1.2

[0072]

[発明の効果] 本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物では、常温で非粘着性であるため、作業性に優れている。また、活性エネルギー線の照射により、硬化が進行し、硬化物は、耐熱性において優れている。

[0073] また、ポリビニルブチラールを高分子皮膜形成剤として含んでいるため、硬化物は耐湿熱性において優れている。また、上記光カチオン重合開始剤が、6フッ化リンを対アニオンとして有する芳香族スルホニウム塩からなるので加熱時の安定性に優れており、従つて溶融塗工作業を容易にかつ安定に行い得る。

[0074] また、本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物では、活性エネルギー線照射後の硬化が暗反応で行われるので、活性エネルギー線を透過しない被着体や非透湿性の被着体にも適用し得る。また、硬化後は、優れた接着強度、耐熱性などの諸物性を発現するので、自動車用、電気製品用、電子、通信材料用、建材用などを始め、各種工業製品用の反応性ホットメルト接着剤として好適に用いることができる。

[0075] さらに、本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物は、活性エネルギー線硬化型であり、湿気

* いて浮動ローラー法剥離試験を行い、剥離に至った最大強度を耐熱接着強度とした。

[0069] ③湿熱後接着強度…①の接着強度の評価の場合と同様にして、剥離試験片を作成した。この剥離試験片を、 23°C 及び相対湿度60%の環境のもとで7日間養生した後に、さらに 85°C 及び相対湿度85%の雰囲気に500時間放置した後に、JIS K6854に準じて 80°C において浮動ローラー法剥離試験を行い、剥離に至った最大強度を湿熱後接着強度とした。

10 [0070] 結果を下記の表1に示す。

[0071]

[表1]

30 硬化型ではないので、湿気を厳密に遮断する必要がなく、従って、特殊な製造設備や包装材料などを用いる必要はなく、経済的である。

[0076] 従って、様々な環境のもとで好適に用い得る反応性ホットメルト接着剤組成物を提供することができる。上記カチオン重合性化合物として、エポキシ化合物を用いた場合には、カチオン重合性に優れているので、硬化が速やかに進行する。

[0077] また、カチオン重合性化合物として、ビスフェノールA骨格と、エチレンオキシドもしくはブロビレンオキシドとを共重合してなるエポキシ樹脂を用いた場合には、カチオン重合性をより高めることができるので、より高い耐熱性を得ることができる。

[0078] 本発明に係る反応性ホットメルト接着剤組成物においてヒドロキシル基含有化合物がさらに備えられている場合には、ヒドロキシル基含有化合物の配合により、被着体への密着力を高めたり、活性エネルギー線照射後貼り合わせまでの接着可能時間を調整することができる。

[0079] 上記ヒドロキシル基含有化合物が、分子中に芳香族環とエステル結合とを有し、I級のヒドロキシ

50

15

ル基を有する場合には、さらに、難被着体であるP E T

16

フィルムへの密着力を高めることができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-098242

(43)Date of publication of application : 10.04.2001

(51)Int.CI. C09J163/00
C09J129/14
// C08G 59/68

(21)Application number : 11-274519

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.1999

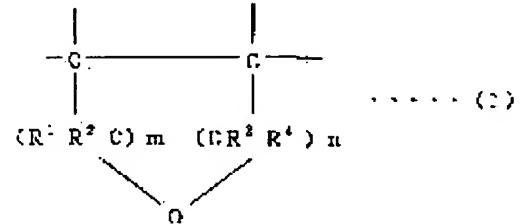
(72)Inventor : MIYAKE TAKESHI

(54) REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a reactive hot-melt adhesive composition which is excellent in workability on lamination and exhibits excellent resistances to heat and wet heat after curing.

SOLUTION: This composition is tack-free at room temperature and contains a cationically polymerizable compound having, on average, at least one cationically polymerizable group represented by the formula per molecule, a polymeric film-forming agent comprising polyvinyl butyral, and a cationic photopolymerization initiator comprising an aromatic sulfonium salt having phosphorus hexafluoride as a counter anion. In the formula, (m) and (n) are each 0, 1 or 2; and R1 to R4 are each independently H, methyl, ethyl, isopropyl, isoamyl or phenyl.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the withdrawal
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application] 25.11.2005

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

IPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

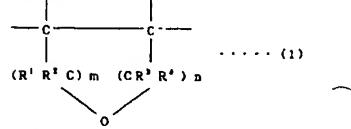
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The reactant hot-melt-adhesive constituent characterized by being non-adhesiveness in a room temperature including the cationic polymerization nature compound which has on an average per molecule and the cationic polymerization sexual response radical which has the structure of the following formula (1) one or more, the macromolecule coat formation agent which consists of a polyvinyl butyral, and the optical cationic initiator which consists of aromatic series sulfonium salt which has 6 phosphorus fluorides as an opposite anion.

[Formula 1]



(In addition, m and n show 0, 1, or 2 among a formula (1). R1, R2, R3, and R4 show a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, an isoamyl radical, a phenyl group, or a hydrogen atom, and these may be the same and may differ.)

[Claim 2] The reactant hot-melt-adhesive constituent according to claim 1 said whose cationic polymerization nature compound is an epoxy compound.

[Claim 3] The reactant hot-melt-adhesive constituent according to claim 1 or 2 said whose cationic polymerization nature compound is the epoxy resin which comes to copolymerize the bisphenol A frame, and ethylene oxide or propylene oxide.

[Claim 4] The reactant hot-melt-adhesive constituent according to claim 1 to 3 characterized by including a hydroxyl content compound further.

[Translation done]

JP and NCPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. *** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is applied by heating melting coating, and about the reactant hot-melt-adhesive constituent of the photo-curing mold in which hardening advances by the exposure of light, more, in a room temperature, it is fine adhesiveness, and on a detail, non-***** can be comparatively stuck at low temperature, and is related with the reactant hot-melt-adhesive constituent which was excellent in thermal resistance and resistance to moist heat after hardening at it.

[0002]

[Description of the Prior Art] In various fields, such as bookbinding, a package, textile finishing, furniture woodwork, weak electric current, and transportation, in order to paste up various ingredients, such as paper, fiber, wood, glass, plastics, or a metal, hot melt adhesive is used broadly. On the occasion of use, heating melting of the hot melt adhesive is usually carried out at the temperature of about 70-200 degrees C within an applicator. And or it carries out coating to adherend in the state of melting, by applying hot melt adhesive to adherend, a mold releasing film, etc., and rolling it round, or extruding it with an extrusion spreading processing machine, the hot melt adhesive by which melting was carried out is processed in the shape of a film, and is stuck by inserting and carrying out hot press between another adherends. When this hot melt adhesive carries out cooling solidification, adherends paste up.

[0003] Since adherend is stuck in hot melt adhesive, time amount until it discovers bond strength is usually less than 1 minute, and is very short. Therefore, adhesion can be performed very much in a short time.

[0004] However, when the above-mentioned hot melt adhesive has adhesiveness at a room temperature, air will be involved in between adherends, therefore — case adherend is thin in the phenomenon which the involved-in air expands and is called the blister arising when heated in a next process — the above-mentioned blister — an appearance — description might be spoiled greatly.

[0005] Moreover, epoxy / polyester system hot melt constituent is indicated by JP,6-306304.A. In this hot melt constituent, although it is ordinary temperature non-adhesiveness, since polyester is used, if it is put on the ambient atmosphere under an elevated temperature and high humidity, hydrolysis will take place and adhesive strength will decline remarkably.

[0006] Moreover, although it is not hot melt adhesive, polyvinyl-acetal-epoxy system adhesives are indicated by JP,4-185633.A as liquefied adhesives in ordinary temperature. Therefore, after applying, placing and carrying out these adhesives in ordinary temperature, they were not able to be put on adherend. Moreover, since a hardened material was hard and it was weak, there was a fault that shock resistance was bad.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Workability is good, and has a good adhesive property, and the purpose of this invention has it in offering reactant hot melt adhesive excellent in the resistance to moist heat of the hardened material after hardening, and shock resistance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention is characterized by being non-adhesiveness in a room temperature including the cationic polymerization nature compound which has on an average per molecule and the cationic polymerization sexual response radical which has the structure of the following formula (1) one or more, the macromolecule coat formation agent which consists of a polyvinyl butyral, and the optical cationic initiator which consists of aromatic series sulfonium salt which has 6 phosphorus fluorides as an opposite anion.

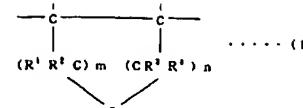
[0009]

[Formula 2]

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/24

2006/04/24



[0010] (In addition, in and n show 0, 1, or 2 among a formula (1). R1, R2, R3, and R4 show a methyl group, an ethyl group, an isopropyl group, an isomethyl radical, a phenyl group, or a hydrogen atom, and these may be the same and may differ.) As the above-mentioned cationic polymerization nature compound, an epoxy compound is used preferably.

[0011] Moreover, the epoxy resin which comes to copolymerize the bisphenol A frame, and ethylene oxide or propylene oxide is more preferably used as the above-mentioned cationic polymerization nature compound.

[0012] In the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, the hydroxyl content compound may be contained further. Hereafter, the detail of this invention is explained.

[0013] (Cationic polymerization nature compound) As long as the cationic polymerization reactivity radical of the structure of a formula (1) mentioned above an average of one or more, it may not be limited especially but may be any of a monomer, oligomer, or a polymer. Moreover, organic compound configuration atoms, such as carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, sulfur, and Lynn, may be included, and the cationic polymerization reactivity radical may exist in the end of a molecule frame, may exist in the side chain, may exist in a molecule frame, and is not limited especially about the structure or molecular weight, either.

[0014] Itself of the above-mentioned cationic polymerization nature compound may be hot melt mold resin. Moreover, a cationic polymerization nature compound may be liquefied in ordinary temperature, and can be offered as solid resin by mixing a liquefied cationic polymerization nature compound and solid thermoplastics in this case.

[0015] As the above-mentioned cationic polymerization nature compound, since cyclic ether compounds (an epoxy compound, an oxetane compound, or oxo-urea compound), a cyclic-ester compound, a vinyl ether compound, etc. can be mentioned and it excels in cationic polymerization nature especially, an epoxy compound is more specifically used suitably. In this invention, two or more sorts of above-mentioned cationic polymerization nature compounds may be used together.

[0016] Moreover, the number of the cationic polymerization reactivity radicals of "an average" per molecule is a value calculated by doing the division of the number of the cationic polymerization reactivity radicals in a cationic polymerization nature compound by the total of the existing cationic polymerization nature compound.

[0017] As the above-mentioned cationic polymerization nature compound, the epoxy resin which comes to copolymerize the bisphenol A frame, and ethylene oxide or propylene oxide is used preferably. As an example of such an epoxy resin, the bisphenol A bis(propylene glycol glycidyl ether) ether, the bisphenol A bis(triethylene glycol glycidyl ether) ether, etc. can be mentioned, and cationic polymerization nature can be raised more by using these epoxy resins.

[0018] (Polyvinyl butyral) The polyvinyl butyral used by this invention is used as a macromolecule coat formation agent. A polyvinyl butyral is obtained by making a butyraldehyde react to polyvinyl alcohol under an acid catalyst

[0019] The polymerization degree of the above-mentioned polyvinyl alcohol used for obtaining a polyvinyl alcohol is desirable, and 200-3500, and saponification degree % of the thing of 75-99.8 mols is used. When a degree of polymerization is difficult for composition of less than 200 polyvinyl alcohol or denaturation polyvinyl alcohol and 3500 is exceeded, the viscosity of a water solution becomes high too much, and it may be hard to carry out a uniform acetalization reaction.

[0020] Moreover, the solubility of the polyvinyl alcohol to water is not sometimes enough less than [75 mol %], and a saponification degree cannot realize the saponification degree exceeding 99.8-mol % easily. Although polyvinyl alcohol may be denaturation polyvinyl alcohol and especially whenever [denaturation] is not limited in that case, the content rate of the monomer unit which has a hydrophilic radical team is preferably made into less than [10 mol %].

[0021] There is little need of denaturizing exceeding ten-mol %. and the composition of such denaturation polyvinyl alcohol that denaturizing greatly itself is difficult for it. The above-mentioned polyvinyl butyral can be considered to be the copolymer of vinyl butyral, vinyl acetate, and vinyl alcohol. the number average molecular

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejje

2006/04/24

JP,2001-098242,A [DETAILED DESCRIPTION]

3/8 ページ

weight of a polyvinyl butyral — desirable — 100-200000 — it considers as the range of 200-60000 more preferably. When too small [when it takes into consideration using as a hot-melt-adhesive constituent and number average molecular weight is too large, melting mixing with other combination components may become difficult and], macromolecule film forming ability may fall.

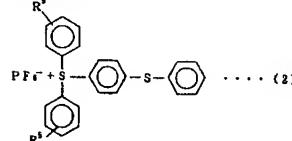
[0022] Moreover, in the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, the aromatic series sulfonium salt which has 6 phosphorus fluorides as an opposite anion is preferably used as the above-mentioned optical cationic initiator.

[0023] The cationic initiator which consists of aromatic series sulfonium salt which has 6 phosphorus fluorides as an opposite anion as mentioned above is indicated by U.S. Pat. No. 4,256,828.

[0024] Preferably, the aromatic series sulfonium salt compound which has the structure shown by the formula (2) or (3) is used as an aromatic series sulfonium salt compound which has the above-mentioned 6 phosphorus fluorides as an opposite anion. As such a compound, made in Union Carbide, trade name:SAIRAKYUA UVI-6990, the Asahi Denka Kogyo K.K. make, trade name:OPUTOMA SP-150, SP151, etc. are marketed.

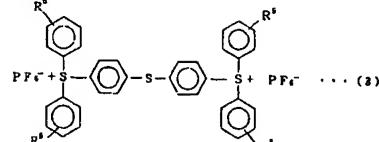
[0025]

[Formula 3]



[0026]

[Formula 4]



[0027] Although the above-mentioned cationic initiator does not generate a cation with any light other than an ultraviolet region, the light of the field outside myopia or a light field also generates a cation by using together well-known sensitizers, such as aromatic amine and coloring aromatic series polynuclear hydrocarbon.

[0028] Although the effective loadings of a cationic initiator change with the class of thermoplastics contained a class, and if needed [reinforcement, a cationic polymerization nature compound and if needed] for an activity energy line, classes of loadings and cationic initiator, etc. and are not limited especially, generally, it is desirable that they are a cationic initiator 0.01 - 10 weight sections to the cationic polymerization nature compound 100 weight section, and it is more desirable that it is 0.1 - 10 weight section.

[0029] If the loadings of a cationic initiator are under the 0.01 weight section, even if it will irradiate an activity energy line at a reactant hot-melt-adhesive constituent, when hardening may not fully advance and the addition of a cationic initiator exceeds 10 weight sections conversely, hardening of the reactant hot-melt-adhesive constituent which has irradiated the activity energy line becomes quick too much, working life becomes short too much and it may become difficult to stick adherends.

[0030] (Hydroxyl content compound) The reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention may be made to contain a hydroxyl content compound if needed. The hydroxyl compound which can be used may be a liquid and may be a solid-state. But at least one hydroxyl compound which has two hydroxyls preferably is used. Hydroxyl may exist in the end of a compound and may exist in the side chain of a polymer or a copolymer.

[0031] As the above-mentioned hydroxyl compound, although alkylene glycol, the poly hydroxyl alkane, polyoxalkylene polyol, etc. can be mentioned, it is not limited to these, for example. Moreover, a hydroxyl

JP,2001-098242,A [DETAILED DESCRIPTION]

4/8 ページ

[0032] The hydroxyl content compound which has an aromatic series ring and an ester bond in a molecule, and has the hydroxyl of the 1st class as the above-mentioned hydroxyl content compound preferably is used. As an example of such a hydroxyl content compound, alt-phthalic ester diethylene diol, propylene glycol, etc. can be mentioned, for example.

[0033] By adding a hydroxyl content compound, it can raise by the adhesion force to adherend, or the time amount to after [an activity energy-line exposure] lamination which can be pasted up can be adjusted.

[0034] Moreover, although it is not limited especially about the blending ratio of coal when making the above-mentioned hydroxyl content compound contain, it is desirable for 1 - 50 weight section to carry out comparatively to the cationic polymerization nature compound 100 weight section. When the above-mentioned effectiveness may not be acquired and 50 weight sections are exceeded, the thermal resistance of a hardened material may fall to the case of under 1 weight section.

[0035] (Other components which can be added) In the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, thermoplastics may be added further if needed. The tackifier which is not limited, for example, is conventionally used widely in hot melt adhesive especially as the above-mentioned thermoplastics, polyolefine system resin, rubber system resin, acrylic copolymerization resin, etc. can be used. These thermoplastics may add only one sort and may add it two or more sorts.

[0036] Furthermore, to the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, components, such as adhesion improvers (a silane coupling agent, titanium coupling agent, etc.), a sensitizer, a dehydrating agent, an antioxidant, a stabilizer, a plasticizer, a wax, a bulking agent, a flame retarder, a foaming agent, an antistatic agent, an antifungal agent, and a viscosity controlling agent, may be added if needed. But the component which can be added is not necessarily limited to these. Moreover, two or more sorts of these addition components may be used together. Furthermore, these components may be beforehand added by the component described previously.

[0037] Especially the manufacture approach of the reactant hot-melt-adhesive constituent by this invention is not limited, and although what kind of approach may be used for it as long as the specified quantity of each component which should be blended can be kneaded to homogeneity, it is necessary to manufacture it under the moderate heating conditions which each component may fuse. Moreover, although a non-solvent may perform kneading of each component for manufacture, for example, you may carry out in inert solvents, such as aromatic hydrocarbon, acetic ester, and a ketone, when it carries out in an inert solvent, reduced pressure and/or heating need to remove an inert solvent after kneading. Although each component can be kneaded using one sort, such as a double helical ribbon bath or a gate bath, a paddle, a butterfly mixer, a planetary mixer, 3 rolls, a kneader RUDA mold kneading machine, and an extruder mold kneading extruder, or two sorts or more, specifically about the equipment which kneads each component, it is not limited to these.

[0038] Moreover, it is desirable to carry out with more than atmospheric pressure or below atmospheric pressure under atmospheric pressure, on the occasion of mixed distribution of each component, if required. Furthermore, although especially the preparation sequence of each component is not limited, in order to shorten melting time amount or to prevent degradation of the reactant hot-melt-adhesive constituent obtained, it is desirable [sequence] to teach sequentially from what cannot receive degradation easily due to the heat or mechanical shearing force at the time of the component which is hard to fuse, or melting. Since especially a cationic initiator tends to decompose or deteriorate with heat, teaching at the end is desirable.

[0039] In addition, in the above-mentioned manufacture, it is required to carry out, where an activity energy line effective in hardening initiation is intercepted. Although the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention is obtained as mentioned above, in ordinary temperature, it is non-adhesiveness. Non-adhesiveness means that adhesiveness is not shown, and specifically it shall be contact pressure or hand pressure, shall mean that adhesives do not fuse with other things except adhesives, such as a hand and adherend, and shall be equivalent to the non-adhesiveness in this specification. Since the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention is non-adhesiveness in ordinary temperature, it is easy handling.

[0040] The storage condition of the reactant hot-melt-adhesive constituent by this invention Although it is not limited as long as an activity energy line effective in hardening initiation can be intercepted especially, as a desirable storage container A pair can, a tin plate can, a drum, a cartridge, a mold release box, a mold release tray. Although various opaque containers are mentioned to an activity energy line effective in hardening initiation of a corrugated paper container, a paper bag, the bag made from plastics (for example, complex film which sandwiched aluminum foil), etc. and it is used suitably It is not limited, as long as it is not limited to these containers and an activity energy line can be intercepted also about the quality of the material of these containers.

[0041] Furthermore, without being stored, even if the reactant hot-melt-adhesive constituent by this invention

this hot-melt-adhesive constituent, and coating is carried out to both both [one side or] in the state of melting. An activity energy line is irradiated at the reactant hot-melt-adhesive constituent by which coating was carried out before the lamination of adherends, or after lamination. Stick adherends by pressure, or apply hot melt adhesive to adherend, a mold releasing film, etc., and roll it round. Or it is processed in the shape of a film by extruding with an extrusion spreading processing machine, bradite an activity energy line, and insert and carry out hot press between another adherends. Or when irradiating an activity energy line and irradiating an activity energy line after lamination in any case after inserting between another adherends It is necessary to make the activity energy line of sufficient amount for one of the adherends to excite a cationic initiator, and wavelength penetrate.

[0042] As an approach of carrying out heating fusion and carrying out coating of the above-mentioned reactant hot-melt-adhesive constituent Although not necessarily limited especially, a usual hot melt applicator, a usual hot melt coating machine, etc. are used, for example. How to apply the reactant hot-melt-adhesive constituent in a heating melting condition to both both [one side or]. The approach immersed in both both [one side or] into the reactant hot-melt-adhesive constituent in a heating melting condition. How to spray the hot-melt-adhesive constituent in a heating melting condition on both both [one side or] using a hot melt air gun etc. The approach of carrying out extrusion coating of the reactant hot-melt-adhesive constituent in a heating melting condition to the front face of one side of adherend or both etc. is mentioned using an extruder etc., and any approach is adopted suitably.

[0043] Furthermore, a reactant hot-melt-adhesive constituent may be supplied to coaters, such as a hot melt applicator, using a pale unloader, a cartridge dispenser, etc., and may be supplied to coaters, such as a hot melt applicator, in various configurations, such as a stick, a pellet, scoria, a block, a pyro, and a billet.

[0044] About heating melting, heating fusion of the reactant whole hot-melt-adhesive constituent may be carried out, and heating fusion may be partially carried out only near the heating object further again. Although the coating thickness of the above-mentioned reactant hot-melt-adhesive constituent should just be suitably set up by a class, the coating approach, etc. of adherend, it is [that what is necessary is just the thickness which desired bond strength is obtained] desirable that it is the thickness which the irradiated activity energy line may fully reach to the interior of an adhesives layer.

[0045] the above — even when using which melting coating approach, it is desirable to perform melting coating, where an activity energy line effective in hardening initiation is intercepted, and to irradiate an activity energy line just before lamination to set up long enough coating soaking time until it sticks adherends, after carrying out coating of the reactant hot-melt-adhesive constituent to adherend. Moreover, the exposure of an activity energy line may be performed when the reactant hot-melt-adhesive constituent by which coating was carried out is in a melting condition, and after the reactant hot-melt-adhesive constituent by which coating was carried out carries out cooling solidification, it may be performed.

[0046] It is not limited especially that what is necessary is just what can generate a cation from said cationic initiator as activity energy line for stiffening a reactant hot-melt-adhesive constituent. Although the class of activity energy line should just be suitably chosen according to the class of cationic initiator, it is desirable for ultraviolet rays to be used preferably and to use the activity energy line which contains especially the light of the wavelength which is 200~400nm.

[0047] Even if it irradiates directly to a reactant hot-melt-adhesive constituent as the exposure approach of the above-mentioned activity energy line, it is easy to be natural, and you may irradiate indirectly to a reactant hot-melt-adhesive constituent through transparency, translucent adherend, or a protection film.

[0048] moreover, especially as a source of an exposure of an activity energy line, although not limited, a carbon arc, a mercury vapor arc, a fluorescent lamp, an argon glow lamp, a halogen lamp, an incandescent lamp, a low pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a flash plate UV lamp, a deep UV lamp, a xenon lamp, a tungsten filament lamp, sunlight, etc. invention — having — these one sort — or two or more sorts are used suitably.

[0049] The exposure of the above-mentioned activity energy line is the exposure of wavelength effective in generating a cation from a cationic initiator although it cannot set uniquely since it changes with sources of an exposure of the class of each component which constitutes a reactant hot-melt-adhesive constituent, an amount, coating thickness, and an activity energy line etc. 0.001 ~ 10 J/cm² Considering as the range is desirable. But in order to harden with low exposure energy, if the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention is about 200nm in thickness and it is 1000 or more mls, it is enough.

[0050] Lamination of adherends and sticking by pressure may be performed when the reactant hot-melt-adhesive constituent which has irradiated the activity energy line is in a melting condition, and after the reactant hot-melt-adhesive constituent which has irradiated the activity energy line carries out cooling solidification, they

http://www4.ipd.ncri.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

2006/04/24

JP.2001-098242.A [DETAILED DESCRIPTION]

[0059]

[Example] By giving the un-limiting-example of this invention hereafter explains this invention to a detail more. In addition, the "weight section" is meant unless especially the "section" refuses below.

[0060] In the next example and the next example of a comparison, the reactant hot-melt-adhesive constituent was manufactured using many following raw materials.

Cationic polymerization nature compound 1 — Toagosei octane, trade name : "XDO"

[0061] Cationic polymerization nature compound 2 — Oil-ized shell epoxy company make, the diglycidyl ether of bisphenol A, trade name : "Epicot 1001"

Polyvinyl butyral resin — The Sekisui Chemical Co. Ltd. make, the polyvinyl butyral of number average molecular weight 18000, trade name : "S lek BX-1L"

[0062] Polyester resin — The Toyobo Co. Ltd. make, the polyester of number average molecular weight 25000, trade name : "Byron 200"

Cationic initiator 1 — The aromatic series sulfonium salt, the trade name which have made in Union Carbide and 6 phosphorus fluorides as an opposite anion : "SAIRAKYUA UVI-6990"

[0063] Cationic initiator 2 — The aromatic series sulfonium salt, the trade name which have the Asahi Denka Kogyo KK. make and 6 antimony fluoride as an opposite anion : "OPUTOMA SP-170"

hydroxyl content compound — Dainippon Ink industrial company make, the aliphatic ester diethylene diol of number average molecular weight 350 [about], and trade name : — "SUPINO gold RD3150P."

[0064] (Example 1)

(Manufacturer of a reactant hot-melt-adhesive constituent) After supplying to the planetary mixer equipped with the jacket which circulates a hydroxyl content compound through a cationic initiator 1 with the 50 sections, and may be made to circulate [the above-mentioned cationic polymerization nature compound 1] the one section through heating oil for the 40 sections and polyvinyl butyral resin with the ten sections and covering with aluminum foil, it mixed by 30rpm at 160 degrees C for 60 minutes, and the reactant hot-melt-adhesive constituent was obtained.

[0065] (An example 2 and examples 1~3 of a comparison) If it removed having changed the presentation as shown in the following table 1, the hot-melt-adhesive constituent was obtained like the example 1.

[0066] (Evaluation) ** bond strength, ** heatproof bond strength, and after [** wet heat] bond strength were evaluated by the following ways about each adhesives constituent obtained in examples 1~4 and the examples 1 and 2 of a comparison.

[0067] ** Bond strength — Using the roll coater set as the temperature of 150 degrees C, the adhesives constituent was applied to the 25x125x1.6mm SPCU dull steel sheet so that it might become the thickness of 200 micrometers, next, the applied adhesives constituent — ORK factory company make and a high-pressure mercury-vapor lamp "the jet light JL2300" — using — the wavelength of 365nm — illuminance 25 mW/cm² Ultraviolet rays were irradiated for 60 seconds so that it might become. It is after an appropriate time and No. 9 25x125mm cotton sail cloth as an adhesives constituent after predetermined working life (10-second or 1 minute) progress For superposition, 120 degrees C, and 2 minutes and 0.5kg/cm² Hot press was carried out by the pressure and the piece of a friction test was obtained. It is JIS after recuperating itself for seven days under the environment of 23 degrees C and 67% of relative humidity in this piece of a friction test. According to K6854, the floating roller method friction test was performed in 25 degrees C, and bond strength was made into bond strength for the maximum reinforcement which resulted in exfoliation.

[0068] ** Heat-resistant bond strength — The piece of a friction test was created like the case of evaluation of ** bond strength. It is JIS after recuperating itself for seven days in this piece of a friction test on the basis of the environment of 23 degrees C and 60% of relative humidity. According to K6854, the floating roller method friction test was performed in 80 degrees C, and the maximum reinforcement which resulted in exfoliation was made into heat-resistant bond strength.

[0069] ** After [wet heat] bond strength — The piece of a friction test was created like the case of evaluation of the bond strength of **. It is JIS, after recuperating oneself for seven days under the environment of 23 degrees C and 60% of relative humidity and leaving this piece of a friction test for 500 hours in 85 more degrees C and the ambient atmosphere of 85% of relative humidity. According to K6854, the floating roller method friction test was performed in 80 degrees C, and the maximum reinforcement which resulted in exfoliation was made into after [wet heat] bond strength.

[0070] A result is shown in the following table 1.

[0071]

[Table 1]

adesiveness, and may be in the condition of non-adhesiveness.

[0051] Although the approach required of a proper pressure and temperature of carrying out time amount pressurization etc. is mentioned as the lamination approach of adherends, and the sticking-by-pressure approach, for example after carrying out coating of the reactant hot-melt-adhesive constituent to one adherend, and carrying out coating of the reactant hot-melt-adhesive constituent for the adherend of another side at the approach required of lamination, a proper pressure, and temperature of carrying out time amount pressurization, and both adherends, it is not limited to these approaches. A heat press, a heat laminator, etc. may be used, it may fully heat and hardening of a reactant hot-melt-adhesive constituent may be made to complete in the above-mentioned approach at the time of lamination and sticking by pressure.

[0052] The reactant hot-melt-adhesive constituent by this invention may be heated to moderate temperature to shorten the setting time further, although it can harden enough by irradiating the above-mentioned activity energy line under ordinary temperature ordinary pressure. In this case, the class and amount of each component which constitute a reactant hot-melt-adhesive constituent as the heating approach. Although the approach of, for example, spraying warm air, the approach of placing into the heated oven, the approach of heating at a heater, etc. are mentioned although it cannot set uniquely since it changes with the class of adherend, a configuration, heating conditions, etc., and one sort or two sorts or more of these approaches are adopted suitably. It is not limited to these approaches. In addition, about whenever [storing temperature / in the case of shortening the setting time], it is desirable to consider as temperature lower than the temperature which the reactant hot-melt-adhesive constituent softens. Otherwise, there is a possibility that gap for jointing etc. may arise by softening of a reactant hot-melt-adhesive constituent.

[0053] The adherend to which the reactant hot-melt-adhesive constituent by this invention is applied Although not limited especially, for example iron, aluminum, copper, lead, A metal, alloys, or these paint objects, such as tin, zinc, nickel, magnesium, titanium, gold, silver, and platinum. The various adherends which consist of extensive ingredients, such as cellulose materials, such as various plastics or plastics mixture, glass, concrete, a stone, mortar, a ceramic, and pottery, wood, and paper, and leather, are mentioned, and it can apply suitably. Moreover, the adherend of the same ingredient may paste up and the adherend of a dissimilar material may paste up the various above-mentioned adherends.

[0054] You may be which configurations, such as a plate, a lump, a rod, a sheet, a film, a string fiber, a honeycomb, tubing, and a particle, and the adherend of the same configuration may paste up, and the adherend of a different configuration may paste up the configuration of the above-mentioned adherend.

[0055] The reactant hot-melt-adhesive constituent by this invention can be suitably used only as reactant hot melt adhesive usually used generally widely also as structural adhesive, elastic adhesives, a pressure sensitive adhesive, a sealing agent, a coating agent, etc. As a concrete application of such a reactant hot-melt-adhesive constituent For example, adhesion with the core material of sandwich panels, such as a door panel, a partition, a sliding shutter, furniture, a blackboard, a white panel, and a panel for housing of a business machine, and facing. Furniture, Adhesion with core materials, such as a door panel as a partition and automobile interior material, and head-lining material, and facing. An automobile, Adhesion of the lens for adhesion; lamps of the polyolefin resin foam and the various base materials which are used for building materials, an electric product, etc. as shock absorbing material, an insulator, a heat insulator, etc.; Sponge abrasives, Coated abrasives, TAWASHI, a foaming mattress, fittings, wrapping a seat sheet, Manufacture of an electric carpet, a table, a desk, a built in kitchen unit, television, a loudspeaker, etc. A plywood. A panel etc. makes it stick each other. Lamination, such as an application; optical audio videotape; tape automated bonding, flexible bonding, etc., and a magneto-optic disk. Lamination of the substrate of an IC card, and a surface panel; although extensive applications, such as adhesion of the side mall of an automobile, a body panel sealer, a door, an instrument panel periphery, a head lamp, a tail lamp, a window surround, etc. and sealing, are mentioned, of course, it is not limited to these applications.

[0056] Moreover, the reactant hot-melt-adhesive constituent by this invention can also be used only as a solid hot-melt-adhesive constituent as a tape-like adhesives constituent of the non-adhesiveness in the shape of a film and room temperature of a support mold or a non support mold.

[0057] (Operation) It has the above-mentioned specific presentation, the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention is fused with heating, and since it softens, it can apply it to adherend like usual hot melt adhesive. Moreover, by the exposure of an activity energy line, since the cationic polymerization reactivity radical in a cationic polymerization nature compound reacts, it can apply to adherend at low temperature comparatively, or can film-size. Moreover, since the above-mentioned polyvinyl butyral is blended after lamination, the thermal resistance and resistance to moist heat which were excellent in the both sides after lamination and hardening are shown.

[0058] Furthermore, in ordinary temperature, since it is non-adhesiveness, it excels in workability.

http://www4.ipd.ncri.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi_ejje

2006/04/24

7/8 ページ

JP.2001-098242.A [DETAILED DESCRIPTION]

[0059]

[Effect of the Invention] With the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, since it is non-adhesiveness in ordinary temperature, it excels in workability. Moreover, hardening advances and the hardened material is excellent in thermal resistance with the exposure of an activity energy line.

[0060] Moreover, since the polyvinyl butyral is used as a macromolecule coat formation agent, the hardened material is excellent also in resistance to moist heat. Moreover, since the above-mentioned optical cationic initiator consists of aromatic series sulfonium salt which has 6 phosphorus fluorides as an opposite anion, it excels in stability at the time of heating, therefore a melting coating activity can be easily done on stability.

[0061] Moreover, in the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, since hardening after an activity energy-line exposure is performed by the dark reaction, it can apply also to the adherend which does not penetrate an activity energy line, or the adherend of non-moisture permeability. Moreover, since after hardening discovers many outstanding physical properties, such as bond strength and thermal resistance, it can use suitably as reactant hot melt adhesive for [various] industrial products, including the object for automobiles, the object for electric products, an electron, the object for communication link ingredients, the object for building materials, etc.

[0062] Furthermore, it is an activity energy-line hardening mold, and since the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention is not a moisture hardening mold, it does not need to intercept moisture strictly, therefore a special manufacturing facility, wrapping, etc. do not need to be used for it, and it is economical.

[0063] Therefore, the reactant hot-melt-adhesive constituent which can be suitably used under various environments can be offered. Since it excels in cationic polymerization nature as the above-mentioned cationic polymerization nature compound when an epoxy compound is used, hardening advances promptly.

[0064] Moreover, since cationic polymerization nature can be raised more when the epoxy resin which comes to copolymerize the bisphenol A frame, and ethylene oxide or propylene oxide is used as a cationic polymerization nature compound, higher thermal resistance can be obtained.

[0065] When it has the hydroxyl content compound further in the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, by combination of a hydroxyl content compound, the adhesion force to adherend can be heightened or the time amount to after [an activity energy-line exposure] lamination which can be pasted up can be adjusted.

[0066] When the above-mentioned hydroxyl content compound has an aromatic series ring and an ester bond in a molecule and has the hydroxyl of the 1st class, the adhesion force to the PET film which is difficulty adherend can be heightened further.

[Translation done.]

JP.2001-098242.A [DETAILED DESCRIPTION]

	英 文 部			比 号 部		
	1	2	1	2	3	
カチオン重合性化合物1	4.0		4.0			
カチオン重合性化合物2		4.0		4.0		
ガリビニルチオラクト酸	5.0	5.0			4.0	
ガリエヌテルヒドロ			5.0	5.0	5.0	
ヒドロキシケイヒ化合物	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
カチオン重合性化合物1	1	1	1	1	1	
カチオン重合性化合物2					1	
粘着強度 (kgf)	7.8	6.5	7.9	8.0	1.3	
耐熱強度 (kgf)	7.5	6.4	7.0	7.8	0.2	
湿熱接着強度 (kgf)	7.2	8.2	0.3	1.2	0.1	

[0072]

[Effect of the Invention] With the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, since it is non-adhesiveness in ordinary temperature, it excels in workability. Moreover, hardening advances and the hardened material is excellent in thermal resistance with the exposure of an activity energy line.

[0073] Moreover, since the polyvinyl butyral is used as a macromolecule coat formation agent, the hardened material is excellent also in resistance to moist heat. Moreover, since the above-mentioned optical cationic initiator consists of aromatic series sulfonium salt which has 6 phosphorus fluorides as an opposite anion, it excels in stability at the time of heating, therefore a melting coating activity can be easily done on stability.

[0074] Moreover, in the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, since hardening after an activity energy-line exposure is performed by the dark reaction, it can apply also to the adherend which does not penetrate an activity energy line, or the adherend of non-moisture permeability. Moreover, since after hardening discovers many outstanding physical properties, such as bond strength and thermal resistance, it can use suitably as reactant hot melt adhesive for [various] industrial products, including the object for automobiles, the object for electric products, an electron, the object for communication link ingredients, the object for building materials, etc.

[0075] Furthermore, it is an activity energy-line hardening mold, and since the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention is not a moisture hardening mold, it does not need to intercept moisture strictly, therefore a special manufacturing facility, wrapping, etc. do not need to be used for it, and it is economical.

[0076] Therefore, the reactant hot-melt-adhesive constituent which can be suitably used under various environments can be offered. Since it excels in cationic polymerization nature as the above-mentioned cationic polymerization nature compound when an epoxy compound is used, hardening advances promptly.

[0077] Moreover, since cationic polymerization nature can be raised more when the epoxy resin which comes to copolymerize the bisphenol A frame, and ethylene oxide or propylene oxide is used as a cationic polymerization nature compound, higher thermal resistance can be obtained.

[0078] When it has the hydroxyl content compound further in the reactant hot-melt-adhesive constituent concerning this invention, by combination of a hydroxyl content compound, the adhesion force to adherend can be heightened or the time amount to after [an activity energy-line exposure] lamination which can be pasted up can be adjusted.

[0079] When the above-mentioned hydroxyl content compound has an aromatic series ring and an ester bond in a molecule and has the hydroxyl of the 1st class, the adhesion force to the PET film which is difficulty adherend can be heightened further.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.